

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-040927

(43)Date of publication of application : 10.02.1997

(51)Int.Cl.

C09J133/06
C09J133/14
C09J175/04
// C09J 7/02

(21)Application number : 07-208565

(71)Applicant : NIPPON CARBIDE IND CO INC.

(22)Date of filing : 25.07.1995

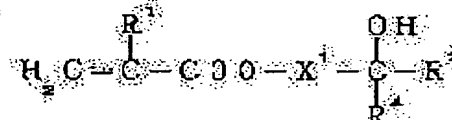
(72)Inventor : EBATA NORIMITSU
YOSHIOKA TAKASHI
NAKAZATO YUKINORI

(54) ACRYLIC PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a pressure-sensitive adhesive compsn. which is suitable for a surface-protecting material for metal sheets, glass, etc., by using an acrylic copolymer formed from a specific (meth) acrylic ester and specific monomers.

SOLUTION: This adhesive compsn. is obtd. by using an acrylic copolymer formed from 50-99.9wt.% (meth) acrylic ester represented by formula I (wherein R1 is H or methyl; and R2 is a 2-12C alkyl) and having a glass transition point of -20°C or lower (e.g. butyl acrylate), 0.1-15wt.% hydroxyl monomer represented by formula II (wherein R1 and R4 are each H or methyl; R3 is a 1-10C alkyl; and X1 is a 1-4C alkylene provided that the sum of the numbers of carbon atoms of R3, R4, and X1 is 3-11) [e.g. 2-hydroxybutyl (meth) acrylate], 0-15wt.% monomer other than the above hydroxyl monomer and having a radical-polymerizable group and another functional group, and 0-50wt.% monomer other than and copolymerizable with the foregoing monomers. The copolymer is pref. produced by the soln. polymn. in an org. solvent.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 18.02.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-40927

(43) 公開日 平成9年(1997)2月10日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|----------------|--------|
| C 0 9 J 133/06 | J D B | | C 0 9 J 133/06 | J D B |
| 133/14 | J D E | | 133/14 | J D E |
| 175/04 | J F C | | 175/04 | J F C |
| // C 0 9 J 7/02 | J L F | | 7/02 | J L F |

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 9 頁)

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平7-208565 | (71) 出願人 | 000004592 日本カーバイド工業株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 |
| (22) 出願日 | 平成7年(1995)7月25日 | (72) 発明者 | 江端 範充 栃木県佐野市米山南町53 日本カーバイド 工業株式会社佐野寮 |
| | | (72) 発明者 | 吉岡 崇 栃木県佐野市米山南町53 日本カーバイド 工業株式会社社宅3-302 |
| | | (72) 発明者 | 中里 幸徳 栃木県佐野市米山南町53 日本カーバイド 工業株式会社社宅3-204 |

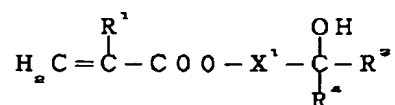
(54) 【発明の名称】 アクリル系感圧性接着剤組成物

(57) 【要約】

【目的】感圧接着性のラベル、テープ、シート等、特に金属板、アルミサッシ、プラスチック板、半導体ウェハ、ガラス等の運搬、加工、切断に際して、傷や汚染が生じるのを防止したり、破損防止のために固定保持したりするための一時的な表面保護材等の感圧性接着剤層の形成に好適に使用することのできるアクリル系感圧性接着剤組成物の提供。

【構成】特定の(メタ)アクリル酸エステル単量体(a)及び下記一般式の水酸基含有単量体(b)を必須単量体としてそれぞれ特定量共重合してなるアクリル系共重合体(A)を含有してなることを特徴とするアクリル系感圧性接着剤組成物。

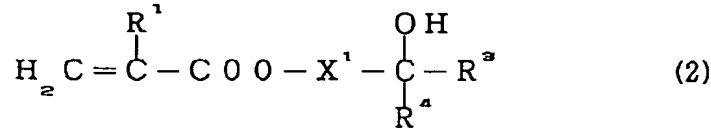
【化1】



【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリル系共重合体(A)を含有してなるアクリル系感圧性接着剤組成物において、該アクリル系共重合体(A)が下記単量体(a)～(c)、

(a) 下記一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステル単量体であって、その単独重合体のガラス転移点が一20℃以下である(メタ)アクリル酸エステル単量体 50～9



〔式中、R¹は一般式(1)で定義した通りであり、R³は炭素数1～10の直鎖もしくは分枝アルキル基を表わし、R⁴は水素又はメチル基を表わし、X¹は炭素数1～4の直鎖もしくは分枝アルキレン基を表わす。但しR³、R⁴及びX¹が有する炭素数の合計は3～11である。〕

(c) ラジカル重合性不飽和基の他に少なくとも1個の官能性基を有する単量体であって上記単量体(b)以外の単量体 0～15重量%、及び、

(d) 上記単量体(a)～(c)と共重合可能で、且つ該単量体(a)～(c)以外の共単量体 0～50重量%、

〔但し単量体(a)～(c)の合計を100重量%とする〕を共重合してなるアクリル系共重合体(A)であることを特徴とするアクリル系感圧性接着剤組成物。

【請求項2】 アクリル系共重合体(A)のガラス転移点が一30℃以下である請求項1に記載のアクリル系感圧性接着剤組成物。

【請求項3】 さらに架橋剤(B)を含有する請求項1に記載のアクリル系感圧性接着剤組成物。

【請求項4】 架橋剤(B)がポリイソシアネート化合物である請求項3に記載のアクリル系感圧性接着剤組成物。

【請求項5】 架橋剤(B)の含有量がアクリル系共重合体(A)中の官能基1当量に対して0.05～3当量である請求項3又は4に記載のアクリル系感圧性接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は感圧接着性のラベル、テープ、シート等、特に金属板、アルミサッシ、プラスチック板、半導体ウェハ、ガラス等の運搬、加工、切断に際して、傷や汚染が生じるのを防止したり、破損防止のために固定保持したりするための一時的な表面保護材等の感圧性接着剤層の形成に好適に使用することのできるアクリル系感圧性接着剤組成物に関し、詳しくは、必須単量体成分として特定構造の水酸基含有単量体を特定量共重合してなることを特徴とするアクリル系感圧性接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、紙、布、プラスチックフィルム等の基材にアクリル系共重合体からなる感圧接着剤層

9.9重量%、



(式中、R¹はH又はCH₃、R²は炭素数2～12の直鎖もしくは分枝アルキル基を表わす。)

(b) 下記一般式(2)で示される水酸基含有単量体 0.1～15重量%、

【化1】

を設けた表面保護材が広く用いられている。その場合、感圧接着剤の一部が被着体に残留する、所謂「のり残り」を起こさせないため、又は被着体への接着力が大きくなり過ぎないようにするため、アクリル系共重合体に水酸基やカルボキシル基等の官能基を導入して、ポリイソシアネート化合物や金属キレート化合物等の架橋剤により該共重合体を架橋させて使用されている。

【0003】 しかしながら、水酸基はポリイソシアネート化合物との反応が遅いため、通常アミン化合物等の硬化促進剤を併用することが多いが、例えばこのような感圧接着剤の有機溶媒溶液にポリイソシアネート化合物及びアミン化合物を配合したものは、ポットライフが短くなるという不都合があった。

【0004】 またカルボキシル基を導入したものでは、例えばポリイソシアネート化合物として、無黄変タイプのヘキサメチレンジイソシアネート系の化合物を用いると、感圧接着剤溶液の粘度上昇が早くポットライフが極めて短くなるという問題があり、さらに架橋剤として金属キレート化合物を用いた場合には、ポットライフは長くなるものの被着体への接着力が小さくなりがちになるという問題があった。

【0005】

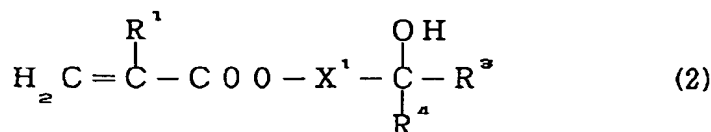
【発明が解決しようとする課題】 本発明者等は、感圧接着剤組成物、特に金属板、アルミサッシ、プラスチック板、半導体ウェハ、ガラス等の運搬、加工、切断に際して、傷や汚染が生じるのを防止したり、破損防止のために固定保持したりするための、一時的表面保護材の感圧接着剤層として優れた再剥離性、すなわち、適度の接着力と優れた凝集力を有し、感圧接着剤層形成時におけるポリイソシアネート化合物との優れた反応性とポットライフの良さとを兼ね備えたアクリル系感圧性接着剤組成物を得るべく研究を行った結果、必須単量体成分として特定構造の水酸基含有単量体を特定量共重合することによりこれらの諸性質をことごとく兼備した優れた感圧性接着剤組成物が得られることを見出だし、本発明を完成した。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、アクリ

ル系共重合体(A)を含有してなるアクリル系感圧性接着剤組成物において、該アクリル系共重合体(A)が下記単量体(a)～(c)、

【0007】(a) 下記一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステル単量体であって、その単独重合体のガラス転移点が一20℃以下である(メタ)アクリル酸エステル単量体 50～99.9重量%、



【0010】〔式中、R¹は一般式(1)で定義した通りであり、R³は炭素数1～10の直鎖もしくは分枝アルキル基を表わし、R⁴は水素又はメチル基を表わし、X¹は炭素数1～4の直鎖もしくは分枝アルキレン基を表わす。但しR³、R⁴及びX¹が有する炭素数の合計は3～11である。〕

【0011】(c) ラジカル重合性不飽和基の他に少なくとも1個の官能性基を有する単量体であって上記単量体(b)以外の単量体 0～15重量%、及び、

【0012】(d) 上記単量体(a)～(c)と共重合可能で、且つ該単量体(a)～(c)以外の共単量体 0～50重量%、〔但し単量体(a)～(c)の合計を100重量%とする〕

【0013】を共重合してなるアクリル系共重合体(A)であることを特徴とするアクリル系感圧性接着剤組成物が提供される。

【0014】以下、本発明を詳細に説明する。

【0015】〔アクリル系共重合体(A)〕本発明のアクリル系感圧性接着剤組成物の主要成分であるアクリル系共重合体は、前記一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステル単量体であって、その単独重合体のガラス転移点が一20℃以下である(メタ)アクリル酸エステル単量体(a)を必須成分として共重合してなるものである。

【0016】このような(メタ)アクリル酸エステル単量体(a)の例としては、例えば、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、i-ブチルアクリレート、n-アミルアクリレート、n-オクチルアクリレート、i-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-ノニルアクリレート、i-ノニルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレートなどの(メタ)アクリル酸の炭素数2～12アルキルエステル単量体を例示することができる。これらのうち好ましい単量体としては、n-ブチルアクリレート、i-ブチルアクリレート、n-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタアクリレート、ラウリルメタアクリレート等を挙げることができる。

【0017】単量体(a)の使用量は、前記単量体(a)～(d)の合計を100重量%として、前記の通り一般に50～9

【0008】 $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}^1\text{COOR}^2$ (1)

(式中、R¹はH又はCH₃、R²は炭素数2～12の直鎖もしくは分枝アルキル基を表わす。)

【0009】(b) 下記一般式(2)で示される水酸基含有単量体 0.1～15重量%、

【化2】

9.9重量%、好ましくは60～99.5重量%、更に好ましくは70～99重量%程度であるのがよい。該単量体(a)を、該使用量範囲において適宜選択利用することにより、得られる感圧性接着剤層が優れた粘着力を有し、被着体への貼着性に優れているので好ましい。

【0018】本発明に用いるアクリル系共重合体は、前記(メタ)アクリル酸エステル単量体(a)とともに、単量体(b)、すなわち、下記一般式(2)で示される水酸基含有単量体(b)を必須成分として共重合してなるものである。

【0019】

【化3】

【0020】(式中、R¹、R³及びX¹は請求項1で定義した通りである。)

【0021】上記一般式(2)において、R³はメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基等が例示され、X¹はメチレン基、エチレン基、2-エチルエチレン基、1,1-ジメチルエチレン基、2,2-ジメチルエチレン基等が例示される。

【0022】このような単量体(b)の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-メチル-3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、1,1-ジメチル-3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、1,3-ジメチル-3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2,2,4-トリメチル-3-ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート、2-エチル-3-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0023】単量体(b)の使用量は、前記単量体(a)～(d)の合計を100重量%として、前記の通り一般に0.1～15重量%、好ましくは0.5～10重量%、更に好ましくは1～5重量%程度であるのがよい。該単量体(b)の使用量が該下限値未満と少な過ぎては、十分な架橋密度が得られず凝集力不足となるので好ましくなく、一方該上限値を超えて多過ぎては、粘着力が不足しがちになり好ましくない。

【0024】本発明に用いるアクリル系共重合体は、前記単量体(a)及び(b)と共に、必要に応じて、単量体

(c)、すなわち、ラジカル重合性不飽和基の他に少なくとも1個の官能性基を有する単量体(以下、官能性単量体ということがある)であって上記単量体(b)以外の単量体(c)を共重合することができる。

【0025】このような官能性単量体(c)としては、官能性基として、例えば、カルボキシル基、アミド基もしくは置換アミド基、アミノ基もしくは置換アミノ基、メルカプト基などを有する単量体を挙げることができ、本発明においては、これらの中から1種または2種以上の単量体を適宜選択して用いることができる。

【0026】これら官能性単量体(c)の具体例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸、桂皮酸(好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸)などのカルボキシル基含有単量体；例えば、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-n-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド〔好ましくは、(メタ)アクリルアミド〕などのアミド基もしくは置換アミド基含有単量体；例えば、アミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート(好ましくは、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート)などのアミノ基もしくは置換アミノ基含有単量体；

【0027】例えば、ビニルメチルカプタン、アリルメルカプタンなどのメルカプト基含有単量体；例えば、グリシジル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基含有アルコールの(メタ)アクリル酸エステル類；例えば、グリシジル(メタ)アリルエーテル、グリシジルビニルエーテルなどのエポキシ基含有アルコールの(メタ)アリルアルコールもしくはビニルエーテル類；例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどの水酸基含有アルコールの(メタ)アクリル酸エステル類；等を例示することができる。

【0028】これら官能性単量体(c)の使用量は、前記単量体(a)~(d)の合計を100重量%として、前記のとおり一般に0~15重量%、好ましくは0~10重量%、更に好ましくは0~5重量%である。

【0029】本発明に用いるアクリル系共重合体は、前記単量体(a)~(c)と共に、更に必要に応じて、共単量体(d)、すなわち、前記単量体(a)~(c)と共重合可能で、且つ該単量体(a)~(c)以外の共単量体(c)を共重合成分として含有させることができる。

【0030】このような共単量体(d)としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、i-ブチルメタクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、オレイル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート

などの前記単量体(a)以外の(メタ)アクリル酸エステル単量体；例えば、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、「バーサチック酸ビニル」〔商品名：シェル社製〕など飽和脂肪酸ビニルエステル単量体；例えば、ジブチルマレート、ジブチルフマレート、ジブチルイタコネート、ジオクチルマレート、ジオクチルフマレート、ジオクチルイタコネート等の α 、 β -不飽和ジカルボン酸の炭素数1~13の直鎖もしくは分枝アルキルエステル；例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン等の芳香族ビニル単量体；例えば、(メタ)アクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体；等を例示することができる。

【0031】これら共単量体(d)の使用量は、前記単量体(a)~(d)の合計を100重量%として、前記のとおり一般に0~50重量%、好ましくは0~30重量%である。

【0032】〔アクリル系共重合体(A)の製造〕本発明に用いる前記アクリル系(共)重合体(A)の重合方法は、特に制限されるものではなく、溶液重合、乳化重合、懸濁重合など公知の方法を採用できるが、重合により得られた(共)重合体混合物を用いて有機溶媒溶解型感圧性接着剤を製造するに当り、処理工程が比較的簡単で且つ短時間で行うことのできる溶液重合の採用が好ましい。

【0033】溶液重合は、一般に、重合槽内に所定の有機溶媒、単量体、重合開始剤、及び、必要に応じて用いられる連鎖移動剤を仕込み、窒素気流中又は有機溶媒の還流温度で、攪拌しながら数時間加熱反応させることにより行われる。この場合に有機溶媒、単量体、重合開始剤及び/又は連鎖移動剤の少なくとも一部を逐次添加してもよい。

【0034】上記の重合用有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、t-ブチルベンゼン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、テトラリン、デカリン、芳香族ナフサ等の芳香族炭化水素類；例えば、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、i-オクタン、n-デカン、ジペンテン、石油スピリット、石油ナフサ、テレピン油等の脂肪系もしくは脂環族炭化水素類；例えば、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸n-アミル、酢酸2-ヒドロキシエチル、酢酸2-ブトキシエチル、酢酸3-メトキシブチル、安息香酸メチル等のエステル類；例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等のケトン類；例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールエーテル類；例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、i-ブチルアルコール、s-ブチルア

ルコール、*t*-ブチルアルコール等のアルコール類；などを挙げることができる。これらの有機溶媒はそれぞれ単独で、または、2種以上混合して用いることができる。

【0035】前記重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、カプロイルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジ-*i*-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシビバレート等の有機過酸化物；例えば、2,2'-アゾビス-*i*-ブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物；などをそれぞれ単独又は組み合わせて使用することができる。

【0036】重合開始剤の使用量には、共重合に使用する単量体(a)~(d)の合計量100重量部当り、一般に、約0.01~5重量部、好適には約0.02~2重量部の範囲内とすることができる。

【0037】また、前記連鎖移動剤としては、例えば、シアノ酢酸；アルキル基炭素数1~8のシアノ酢酸アルキルエステル類；プロモ酢酸；アルキル基炭素数1~8のプロモ酢酸エステル類；アントラゼン、フェナントレン、フルオレン、9-フェニルフルオレンなどの芳香族化合物類；*p*-ニトロアニリン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、*p*-ニトロ安息香酸、*p*-ニトロフェノール、*p*-ニトロトルエンなどの芳香族ニトロ化合物類；ベンゾキノノン、2,3,5,6-テトラメチル-*p*-ベンゾキノノンなどのベンゾキノノン誘導体類；トリブチルボランなどのボラン誘導体；四臭化炭素、四塩化炭素、1,1,2,2-テトラブromoエタン、トリブromoエチレン、トリクロロエチレン、ブromotリクロロメタン、トリブromoメタン、3-クロロ-1-プロペンなどのハロゲン化炭化水素類；クロラール、フラルデヒドなどのアルデヒド類；炭素数1~18のアルキルメルカプタン類；チオフェノール、トルエンメルカプタンなどの芳香族メルカプタン類；メルカプト酢酸；メルカプト酢酸の炭素数1~10のアルキルエステル類；炭素数1~12のヒドロキアルキルメルカプタン類；ピネン、ターピノレンなどのテルペン類などを挙げることができる。

【0038】上記連鎖移動剤を用いる場合の使用量には特に限定はないが、前記単量体(a)~(d)の合計100重量部当たり、約0.005~3.0重量部であるのが好ましい。

【0039】重合温度としては、一般に約30~180℃、好ましくは約60~150℃の範囲がよい。

【0040】なお、溶液重合法などで得られた重合物中に未反応の単量体が含まれる場合は、該単量体を除くために、メタノール等による再沈澱法で精製することも可能である。

【0041】かくして得られた本発明に用いるアクリル系共重合体は、そのガラス転移点（以下、T_gと略記することができる）が-30℃以下であるのが好ましく、-40

℃以下であるのが特に好ましい。T_gが該上限値以下であれば、得られる感圧接着剤層のタックが不十分となって被着体への貼着が困難となるなどの不都合が生じることがないので好ましい。

【0042】なお本発明において、アクリル系共重合体のガラス転移点（T_g）は以下の方法で測定した値をいう。

【0043】ガラス転移点の測定：厚さ約0.05mmのアルミニウム箔製の、内径約5mm、深さ約5mmの円筒型のセルに、アクリル系共重合体の約50重量%有機溶媒溶液試料約10mgを秤取し、100℃で2時間乾燥したものを測定試料とする。セイコー電子工業(株)製「SSC-5000型」示差走査熱量計（Differential Scanning Calorimeter）を用い、-150℃から昇温速度10℃/minで測定決定する。

【0044】また本発明に好適に用いることのできるアクリル系共重合体は、その重量平均分子量（以下M_wと略記することがある）が、15~150万、特に25~100万であるのが好ましい。M_wの値がこの下限値以上であれば、得られた感圧接着剤層の接着力及び凝集力が良好なバランスを有しているので好ましく、上限値以下であれば、感圧接着剤層を形成時の感圧接着剤組成物溶液の塗工に際して、この組成物溶液の固形分をあまり低下させなくても好適な塗工粘度が得られるので比較的短時間で乾燥硬化させて感圧接着剤層を形成させることができ、揮散する有機溶媒量も多くなり過ぎることがないので、コスト的にもまた環境衛生的にも好ましい。従って、アクリル系共重合体のM_wはこの範囲内で適宜選択するのが好ましい。さらに同様の理由からアクリル系共重合体は、その数平均分子量（以下M_nと略記することがある）が、3~30万、特に5~20万であるのが好ましい。なお本発明における共重合体の「重量平均分子量」とは、GPC法により測定したポリスチレン換算の値をいう。

【0045】〔アクリル系感圧性接着剤組成物〕本発明のアクリル系感圧性接着剤組成物は、前記のアクリル系共重合体(A)とともに、所望により、種々の添加剤を含有することができる。このような添加剤の例としては、粘着付与剤、顔料、染料、酸化防止剤、架橋剤等を挙げることができる。特に再剥離性の向上の観点から架橋剤の使用が好ましい。

【0046】本発明において、前記のアクリル系(共)重合体(A)とともに用いることのできる架橋剤(B)としては、例えば、ポリイソシアネート化合物、エポキシ樹脂、アミノ樹脂、金属キレート等を例示することができる。これらのうち、ポリイソシアネート化合物、エポキシ樹脂、アミノ樹脂の使用、特にポリイソシアネート化合物の使用が好ましい。

【0047】上記のポリイソシアネート化合物としては、例えば、*m*-もしくは*p*-フェニレンジイソシアネー

ト、2,4-もしくは2,6-トリレンジイソシアネート、 m -もしくは p -キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート化合物；例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、上記芳香族ジイソシアネート化合物の水素添加物、ダイマー酸ジイソシアネート等の脂肪族又は脂環族ジイソシアネート化合物；これらイソシアネート化合物の2量体又は3量体；これらイソシアネート化合物と、例えば、水、エチレングリコール、トリメチロールプロパン等の2価又は3価のポリオールとのアダクト物、イソシアネート基をブロック化したブロック化ポリイソシアネートが挙げられる。これらポリイソシアネート化合物の中でも、耐候性がよいという点からトリレンジイソシアネートの水添加物、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートの水添加物、これらイソシアネート化合物の2量体又は3量体、これらイソシアネート化合物と水や2価又は3価のポリオールとのアダクト体が特に好ましい。

【0048】前記エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；を例示することができる。

【0049】またこれらの他に、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；例えば、ポリアルキレンポリオール（グリセロール、ソルビトール、ネオペンチルグリコールなど）ポリグリシジルエーテル等のグリシジリアルキルエーテル系エポキシ樹脂；例えば、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジル- p -アミノフェノール、トリグリシジル- m -アミノフェノール、テトラグリシジル- m -キシレンジアミン等のグリシジリアルミン系エポキシ樹脂；

【0050】例えば、ジグリシジルフタレート、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート、ジグリシジルテトラヒドロフタレート等のグリシジリアルキルエステル系エポキシ樹脂；例えば、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(3',4'-エポキシシクロヘキサン)カルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサノカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジベート等の環状脂肪族型エポキシ樹脂；例えば、トリグリシジレイソシアヌレート、グリシジルグリシドオキシアルキルヒダントイン等の複素還式エポキシ樹脂などが例示できる。

【0051】さらに、これらエポキシ樹脂のハロゲン化合物；これらエポキシ樹脂に多塩基酸又はポリエステルポリカルボン酸を反応して得られるエポキシ基含有樹脂；ポリエステルポリカルボン酸のポリグリシジルエステル；ポリエステルポリオールのポリグリシジルエーテ

ル；などの各種エポキシ樹脂を例示することができる。

【0052】前記のアミノ樹脂としては、一般に塗料用に用いられるアルキル化メチロールメラミンが特に好適に使用できる。中でもメチロール化度が4～6の範囲内にあり、アルキル化度が3～6の範囲内にあるものが好ましい。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基及びこれら異性体など炭素数1～8のものが挙げられるが、その中でも炭素数1～4のものが好ましい。

【0053】これら架橋剤(B)を用いる場合その使用量は、必ずしも限定されるものではなく、得られるアクリル系感圧性接着剤組成物の用途により適宜選択することができ、該接着剤組成物に含有されているアクリル系共重合体(A)の前記の官能性単量体(b)及び(c)に由来する官能性基1当量に当り、一般に0.05～3当量、好ましくは0.1～2当量、更に好ましくは0.2～1当量程度の量を例示することができる。特に該接着剤組成物を、例えば一時的な表面保護材等の感圧性接着剤層の形成に使用する時には、その使用目的及び被着体等に応じてその接着力が10～1000g/25mmとなるように架橋剤の使用量を加減するのがよい。一般に架橋剤(B)の使用量を増やすと接着力は低下する傾向にあり、20～30g/25mm程度の接着力を得るためにはアクリル系共重合体(A)の前記の官能性単量体(b)及び(c)に由来する官能性基1当量に当り、2～3当量の架橋剤を用いることもできる。

【0054】本発明のアクリル系感圧性接着剤組成物を用いて感圧性接着剤層を形成する方法としては、該感圧性接着剤組成物を塗布可能な粘度に希釈し、これを紙、布、プラスチックフィルム等の基材に直接塗布・乾燥して溶媒を除去してもよいが、本通常、先ずシリコン樹脂等により離型処理が施された紙やプラスチックフィルム等の剥離シート上に、該感圧性接着剤組成物を適宜な厚さに塗布し、加熱乾燥して感圧性接着剤層を形成させ、紙やプラスチックフィルム、好ましくはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、塩化ビニル等のプラスチックフィルムに転着させる方法も採用できる。

【0055】

【実施例】以下、本発明を実施例、比較例及び参考例により一層詳細に説明する。なお、感圧性接着剤組成物のポットライフ、試験用感圧接着シートの作成、並びに、接着力及び凝集力等の各種物性測定法は以下のとおりである。

【0056】(1) 感圧性接着剤組成物のポットライフの測定

イソシアネート系架橋剤配合後、酢酸エチルで固形分が30重量%となるように希釈した感圧性接着剤組成物を、25℃、8時間放置し、その状態及び粘度変化の様子を観察する。

【0057】(2) 試験用感圧接着シートの作成

剥離紙〔「王子セバック」；新王子製紙(株)製〕上に、感圧性接着剤組成物のサンプルを、乾燥後の乾燥時塗布量が約25g/m²になるように塗布し、100℃で90秒熱風循環式乾燥機にて乾燥し、ついで25μmのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムに転写して感圧接着シートを作成し、次いで23℃、65%RHの条件下で7日間又は30日間養生したものを試験用感圧接着シートとする。

【0058】(3) 接着力の測定

JIS R-6253に規定する#280の耐水研磨紙で磨いたSUS 304のステンレス鋼板(以下、SUSと略称することがある)に、前(1)項で作成した試験用感圧接着シートより切り出した試験片をJIS Z-0237の方法に従って圧着し、1時間後、23℃、65%RH、剥離速度300mm/分の条件でその剥離強度(g/25mm)を測定する。

【0059】(4) 凝集力の測定

前(2)項と同様に処理したSUS板に、前(1)項作成の試験用感圧接着シートより切り出した試験片を、その貼着面積が25×25mm²になるように貼り付け、2kgローラーを10往復して圧着した。これを80℃の恒温槽中で1kgの静荷重を資料に架け、荷重が落下するまでの時間を測定する。

【0060】参考例1

還流冷却管、温度計、攪拌機、逐次滴下装置を取り付けたセパラブルフラスコ中に、初期添加用有機溶媒として酢酸エチル(EAc)50重量部及び重合開始剤として、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.0125重量部を入れ、次いでn-ブチルアクリレート(BA)97重量部及び2-ヒドロキシethylメタクリレート(HBMA)3重量部からなる単量体混合物のうち25重量%を加えて加熱し、還流温度(約80℃)で約20分間重合を行った。次いで還流温度条件下で単量体混合物の残量75重量%と、EAc 12.5重量部及びAIBN 0.125重量部からなる重合開始剤溶液とを約90分間にわたって逐次滴下し、更に約30分間EAc 12.5重量部及びAIBN 0.25重量部からなる重合開始剤溶液を添加して熟成した後、トルエン 75重量部を加えて希釈し固形分約40重量%、粘度3210cps(B型粘度計、25℃、10rpm；粘度測定条件は以下同様)のアクリル系共重合体(A)溶液を得た。この共重合体のMnは約12.3万、Mwは約55万、Tgは-55℃であった。

【0061】参考例2

参考例1において、BA 97重量部及びHBMA 3重量部用いる代わりに、BA 96.5重量部、HBMA 3重量部及びアクリルアミド(AAm)0.5重量部用いる以外は同様にしてアクリル系共重合体(A)溶液を得た。使用した単量体組成、単量体混合物の添加方法、使用した有機溶媒の種類及びその添加方法、並びに、重合開始剤の種類及びその添加方法を表1に、得られた共重合体の粘度、固形分、Mw、Mn及びTgの値を表2に示す。

【0062】参考例3

参考例1において、HBMA 3重量部用いる代わりに、2-

ヒドロキシethylメタクリレート(HBMA)3重量部用いる以外は同様にしてアクリル系共重合体(A)溶液を得た。使用した単量体組成、単量体混合物の添加方法、使用した有機溶媒の種類及びその添加方法、並びに、重合開始剤の種類及びその添加方法を表1に、得られた共重合体の粘度、固形分、Mw、Mn及びTgの値を表2に示す。

【0063】参考例4

参考例1において、HBMA 3重量部用いる代わりに、アクリル酸(AA)3重量部用い、逐次滴下用の重合開始剤溶液としてEAc 35重量部及びAIBN 0.125重量部からなるものを用い、熟成用重合開始剤溶液としてトルエン 25重量部及びAIBNからなるものを用い、さらに希釈用有機溶媒としてトルエン 75重量部を用いる代わりに40重量部用いる以外は同様にしてアクリル系共重合体(A)溶液を得た。使用した単量体組成、単量体混合物の添加方法、使用した有機溶媒の種類及びその添加方法、並びに、重合開始剤の種類及びその添加方法を表1に、得られた共重合体の粘度、固形分、Mw、Mn及びTgの値を表2に示す。

【0064】

【表1】

| 項目 | 単量体組成 (重量%) | | | 初期添加物 (重量部) | | | 逐次添加物 (重量部) | | | 熟成時添加物 (重量部) | | | 希釈用有機溶媒 (重量部) | | |
|-------|-------------|------|-----|-------------|------|--------|-------------|------|-------|--------------|-------|------|---------------|----|----|
| | (a) | (b) | (c) | 単量体 | 有機溶媒 | 重合開始剤 | 単量体 | 有機溶媒 | 重合開始剤 | 有機溶媒 | 重合開始剤 | 有機溶媒 | 種類 | 量 | 量 |
| | | | | | | | | | | | | | | | |
| 実験No. | BA | HBMA | (c) | 混合物 | 種類 | 量 | 混合物 | 種類 | 量 | 種類 | 量 | 種類 | 種類 | 量 | 量 |
| 参考例 1 | 97 | 3 | --- | 25 | EAc | 0.0125 | 75 | EAc | 12.5 | AIBN | 0.125 | EAc | HEMA | 75 | 75 |
| 参考例 2 | 96.5 | 3 | 0.5 | 3 | AAm | 3 | 3 | HEMA | 3 | HEMA | 3 | HEMA | HEMA | 3 | 3 |
| 参考例 3 | 97 | 3 | --- | 3 | HEMA | 3 | 3 | HEMA | 3 | HEMA | 3 | HEMA | HEMA | 3 | 3 |
| 参考例 4 | 3 | 3 | --- | 3 | AA | 3 | 3 | AA | 3 | AA | 3 | AA | AA | 3 | 40 |

【0065】

【表2】

| 項目 実験No. | アクリル系 共重合体溶液 | | アクリル系共重合体 | | |
|-------------|-----------------|-------------|-----------|-----------|-----------|
| | 固形分 (重量%) | 粘度 (cps) | Mw (万) | Mn (万) | Tg (℃) |
| 参考例 1 | 40 | 3210 | 55 | 12.3 | -55 |
| 参考例 2 | 3 | 3640 | 60 | 12 | -55 |
| 参考例 3 | 3 | 3560 | 58 | 14 | -58 |
| 参考例 4 | 3 | 4030 | 62 | 14.8 | -54 |

【0066】実施例1

参考例1で得られたアクリル系共重合体(A)溶液250重量部(アクリル系共重合体として約100重量部)に、イソシアネート系架橋剤(B)「コロネート HX」〔ヘキサメチレンジイソシアネートの三量体からなるウレタンプレポリマー; 日本ポリウレタン(株)製〕1重量部〔アクリル系共重合体(A)中の官能性基1当量に対して0.7当量〕を攪拌混合しアクリル系感圧性接着剤組成物を得た。

【0067】得られた感圧性接着剤組成物を、固形分が30重量%となるようにEAcで希釈し、前記の方法に従って感圧接着シートを作成して各種物性試験を行った。感圧性接着剤組成物のポットライフ及び感圧接着シートの各種物性試験結果を表3に示す。

【0068】実施例2

実施例1において、イソシアネート系架橋剤(B)「コロネート HX」1重量部を用いる代わりに1.4重量部〔アクリル系共重合体(A)中の官能性基1当量に対して1当量〕用いる以外は同様にして、アクリル系感圧性接着剤組成物を得、以下同様にして各種物性試験を行った。感圧性接着剤組成物のポットライフ及び感圧接着シートの各種物性試験結果を表3に示す。

【0069】実施例3及び比較例1~2

実施例1において、参考例1のアクリル系共重合体(A)を用いる代わりに、参考例2~4のアクリル系共重合体(A)を用いる以外は同様にして、アクリル系感圧性接着剤組成物を得、以下同様にして各種物性試験を行った。感圧性接着剤組成物のポットライフ及び感圧接着シートの各種物性試験結果を表3に示す。

【0070】

【表3】

| 項目 実験No. | アクリル系感圧性接着剤組成物 | | | | | 物 性 試 験 | | | | |
|-----------------|----------------|------------|-------------------|--------------|--------------|---------|----------------------|------------|--------------|------------|
| | アクリル系共重合体 | | 架橋剤 *1 (当量) | 固形分 (重量%) | 粘 度 (cps) | ポットライフ | 接 着 力 (kg/25mm)*2 | | 凝 集 力 (分) | |
| | 種 類 | 量 (重量部) | | | | | 養 生 7日 | 養 生 30日 | 養 生 7日 | 養 生 30日 |
| 実施例 1 | 参考例 1 | 100 | 0.7 | | | 粘度変化なし | 620 | 600 | >1000 | >1000 |
| 実施例 2 | 〃 | 〃 | 1.0 | | | 〃 | 90 | 80 | >1000 | >1000 |
| 実施例 3 | 参考例 2 | 〃 | 0.7 | | | 〃 | 590 | 570 | >1000 | >1000 |
| 比較例 1 | 参考例 3 | 〃 | 0.5 | | | 〃 | 900 C | 950 C | < 1 | < 3 |
| 比較例 2 | 参考例 4 | 〃 | 0.3 | | | ゲル化 | 780 | 750 | >1000 | >1000 |

*1……アクリル系共重合体(A)中の官能性基1当量に対する当量数

*2……接着力の数値における'C'は凝集破壊を表わす

【0071】

【発明の効果】本発明のアクリル系感圧性接着剤組成物は、必須単量体成分として特定構造の水酸基含有単量体を特定量共重合してなるアクリル系共重合体(A)を含有してなるものであり、好ましくはさらに特定量の架橋剤、特にイソシアネート系架橋剤を含有してなるものである。

【0072】本発明のアクリル系感圧性接着剤組成物

は、上記のように構成されることにより、感圧接着性のラベル、テープ、シート等、特に金属板、アルミサッシ、プラスチック板、半導体ウェハ、ガラス等の運搬、加工、切断に際して、傷や汚染が生じるのを防止したり、破損防止のために固定保持したりするための一時的な表面保護材等の感圧性接着剤層の形成に好適に使用することのできる。